

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **02-284906**(43)Date of publication of application : **22.11.1990**

(51)Int.Cl.

**C08F279/04  
C08L 55/02**(21)Application number : **01-108746**(71)Applicant : **MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO**(22)Date of filing : **27.04.1989**(72)Inventor : **KAMOSHITA TATSUJI  
KASHIWAGI HIROKI  
TAKIMOTO KOJI****(54) FLUOROCARBON-RESISTING INNER BOX FOR REFRIGERATOR****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the title inner box of excellent stress-cracking resistance by molding a resin composition containing (A) a high nitrile content thermoplastic resin composition prepared by grafting vinyl cyanide or the like onto conjugated diene synthetic rubber and (B) a mixture thereof with a specific copolymer.

**CONSTITUTION:** (A) a high nitrile content thermoplastic resin composition which is prepared by graft-polymerizing 80 to 90 pts. wt. of a monomer mixture comprising 50 to 75wt.% of vinyl cyanide and 25 to 50wt.% of an aromatic vinyl compound in the presence of 10 to 20 pts. wt. of a conjugated diene synthetic rubber to prepare and/or (B) a high nitrile-content thermoplastic resin composition containing 10 to 20% rubber content which is prepared by polymerizing 30 to 80 pts. wt. of a monomer mixture comprising 50 to 75wt.% of vinyl cyanide and 25 to 50wt.% of aromatic vinyl compound in the presence of 20 to 70 pts.wt. of conjugated diene synthetic rubber and mixing the composition with a vinyl cyanide/aromatic vinyl compound copolymer of 50 to 75wt.% vinyl cyanide content are molded to give the subject inner box for a refrigerator.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-284906

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 279/04  
C 08 L 55/02

識別記号

MQP  
LME

庁内整理番号

7142-4J  
7142-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月22日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全23頁)

⑮ 発明の名称 耐フロン性冷蔵庫内箱

⑯ 特 願 平1-108746

⑰ 出 願 平1(1989)4月27日

⑱ 発 明 者 鴨 下 竜 児

三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会  
社四日市研究所内

⑲ 発 明 者 柏 木 浩 樹

三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会  
社四日市研究所内

⑳ 発 明 者 滝 本 幸 二

三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会  
社四日市研究所内

㉑ 出 願 人 三菱モンサント化成株  
式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐フロン性冷蔵庫内箱

## 2. 特許請求の範囲

1. (イ) 共役ジエン系合成ゴム10~20重量部の存在下に50~75重量%のシアン化ビニル化合物と25~50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単量体混合物80~90重量部を重合させて得られたグラフト共重合体からなる高ニトリル熱可塑性樹脂組成物(上記の重量部および重量%は、それぞれ、挙示成分の合計を100とした場合の値である)、および(または) (ロ) 共役ジエン系合成ゴム20~70重量部の存在下に50~75重量%のシアン化ビニル化合物と25~50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単量体混合物30~80重量部を重合させて得られたグラフト共重合体に、シアン化ビニル化合物の含有率が50~75重量%

であるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体を混合してゴム含有率を10~20重量%とした高ニトリル熱可塑性樹脂組成物(上記の重量部および重量%は、それぞれ、挙示成分の合計を100とした場合の値である)、を成形し得ることを特徴とする耐フロン性冷蔵庫内箱。

2. グラフト共重合体が、共役ジエン系合成ゴムの存在下に重合させるべき単量体を2分割し、2分割単量体の一方であって90~98重量%に相当する量の(i) シアン化ビニル化合物51~84重量%と芳香族ビニル化合物16~49重量%とからなる第一段目単量体を連続的に添加しつつグラフト共重合体を進行させ、(ii) 第一段目単量体混合物の添加終了後、該2分割単量体の他方であって2~10重量%に相当する量の芳香族ビニル化合物からなる第二段目単量体を添加してグラフト共重合を終了させることからなる方法によって得られたものである(上記の重量%は、それぞれ、挙示成分の合計を100とした場合の値である)、請求項1に記載の耐フロン性冷蔵庫内箱。

## 特開平2-284906(2)

3. グラフト共重合体が下式を充足するものである、請求項1または2に記載の耐フロン性冷蔵庫内箱。

$$0.30 \leq (G-R) / R \leq 0.50$$

(ただし、

G: グラフト共重合体をアセトニトリルに溶解させた後、遠心分離機で固液分離して得られるゲルの重量百分率、

R: グラフト共重合体のゴム含有率)

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の背景〕

## &lt;発明の産業上の利用分野&gt;

本発明は、耐フロン性にすぐれた冷蔵庫の内箱に関する。さらに具体的には本発明は、特定組成の高ニトリル熱可塑性樹脂を使用することにより、耐フロン性、特にHCF C-123、に対して高い耐ストレスクラック性を与えた冷蔵庫の内箱に関する。

なお、本発明で「冷蔵庫の内箱」とは、冷蔵庫

成物をいう。

冷蔵庫の内箱にABS樹脂が用いられてきた理由としては、剛性と耐衝撃性との高い物性バランス、容易な成形加工性、優れた光沢を有する外観、硬質ポリウレタンフォームの発泡剤であるフロン、すなわちCFC-11(トリクロロモノフロメタン)、に対して耐ストレスクラック性を有すること、が挙げられる。冷蔵庫の内箱は、熱可塑性樹脂の平板を熱成形法、たとえば真空成形する工法によって製造されるため、成形加工とくに真空成形が容易に行なえることが必要である。また、真空成形によって得られた内箱の平均厚さは1mmを下回るため、変形を避けるために高い弾性率が必要である。ABS樹脂からなる内箱に鉄板からなる外箱を結合して形成した空間にin-situ発泡法で硬質ポリウレタンフォームを充填すると、硬質ポリウレタンフォームはABS樹脂および鉄板に接着するため、冷蔵庫稼動時に鉄板/硬質ポリウレタンフォーム/ABS樹脂の線膨脹係数の差に起因する応力が生じる。したがって、硬質ポリ

ウレタンフォームの内装をも包含するものとする。

## &lt;従来の技術&gt;

最近の冷蔵庫の箱体は、内箱と外箱とを結合させて形成した両箱間の空間に、硬質ポリウレタンフォーム原液を注入して発泡固化させる(以下、in-situ発泡法と称する)ことによって、断熱箱体として形成されたものである。また、冷蔵庫の扉においても、内装と外箱とを結合させて形成した空間にin-situ発泡法で硬質ポリウレタンフォームを充填して、断熱体とする。

従来、冷蔵庫の内箱には、主として汎用のABS樹脂が用いられてきた。ここで、汎用のABS樹脂とは、共役ジエン系合成ゴムの存在下に10~40重量%のシアン化ビニル化合物と60~90重量%の芳香族ビニル化合物との単量体混合物を重合させて得た、すなわちグラフト共重合させて得た、樹脂組成物、あるいは、このグラフト共重合体にシアン化ビニル化合物の含有率が60~90重量%であるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体を混合した樹脂組

成物をいう。ウレタンフォームの発泡剤であるCFC-11に対して耐ストレスクラック性を有することが、内箱には必要である。また、硬質ポリウレタンフォームが接着することによりノッチ効果が生まれるので、内箱には高いノッチつきアイソット衝撃値が必要とされる。そのうえ、優れた光沢は、冷蔵庫のみばえを良くするために必要である。

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

硬質ポリウレタンフォームの発泡剤であるCFC-11は、塩素を含んでいることおよび難分解性であることから、成層圏オゾン層を破壊する疑いを持たれ、全世界的にその使用が制限される動向にある。CFC-11に替わる硬質ポリウレタンフォームの発泡剤としてHCF C-123(1-ハイドロ-1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフロロエタン)が使用されようとしているが、ABS樹脂に対する溶解力がCFC-11より遙かに高いため、HCF C-123を用いるin-situ発泡法で硬質ポリウレタンフォームを充填した冷蔵庫のABS樹脂製の内箱は、応力下で

## 特開平2-284906(3)

容易にクレイズあるいはクラックを生じて、冷蔵庫の商品価値をなくす。したがって、このような動向の下では、HCF C-123に対して耐ストレスクラック性を有する、そして同時に従来通り、剛性と耐衝撃性との高い物性バランス、容易な成形加工性、優れた光沢を有する外観を有する材質をもって、冷蔵庫の内箱および扉内装を作成する必要がある。

## 〔発明の概要〕

## &lt;課題を解決するための手段&gt;

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定組成の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物が、HCF C-123に対して耐ストレスクラック性を有すると同時に、高い物性バランス、容易な成形加工性、優れた外観を兼ね備えており、この高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を使用することにより上記の問題点を解決した冷蔵庫の内箱が得られることを発見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明による耐フロン性冷蔵庫内箱は、(イ) 共役ジエン系合成ゴム10~20重量

部の存在下に50~75重量%のシアニ化ビニル化合物と25~50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単量体混合物80~90重量部を重合させて得られたグラフト共重合体からなる高ニトリル熱可塑性樹脂組成物(上記の重量部および重量%は、それぞれ、挙示の成分の合計を100とした場合の値である)、および(または)

(ロ) 共役ジエン系合成ゴム20~70重量部の存在下に50~75重量%のシアニ化ビニル化合物と25~50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単量体混合物30~80重量部を重合させて得られたグラフト共重合体に、シアニ化ビニル化合物の含有率が50~75重量%であるシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体を混合してゴム含有率を10~20重量%とした高ニトリル熱可塑性樹脂組成物(上記の重量部および重量%は、それぞれ、挙示成分の合計を100とした場合の値である)、を成形してなること、を特徴とする。

## &lt;発明の効果&gt;

本発明で冷蔵庫内箱用材料として使用する高ニトリル熱可塑性樹脂組成物は、発泡剤としてのフロン、すなわちCFC-11、HCF C-123、およびこれらの混合物に対して高い耐ストレスクラック性を有している。そして、この高ニトリル熱可塑性樹脂組成物はABS樹脂の一種類であるところから、ABS樹脂に生得的な、冷蔵庫の内箱に求められる前記の諸特性を併せ持っている。

従って、本発明による冷蔵庫内箱は、フロン規制の時代において、大いに有用なものであると期待されるものである。

## 〔発明の具体的説明〕

## &lt;熱可塑性樹脂組成物&gt;(その1)

本発明で冷蔵庫内箱用材料として使用する熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体の所謂「幹重合体」として共役ジエン系合成ゴムを含んでなるものであるところ、所定のゴム含有率を与えかつ高ニトリル含有率を与える手段によって、基本的には二種類のものに分類される。

一つ(イ)は、共役ジエン系合成ゴム(以下、Bということがある)10~20重量部の存在下にシアニ化ビニル化合物(以下、Aということがある)+芳香族ビニル化合物(以下、Sということがある)(A:50~75重量%、S:25~50重量%)80~90重量部を重合させてグラフト共重合体を形成させることによって、直接に共役ジエン系合成ゴム含有率10~20重量%の熱可塑性樹脂組成物として得たものである。ここで、「重量部」および「重量%」は、両成分の合計を100とした場合の値である(以下、同様)。

他方(ロ)は、高ゴム/高ニトリルABS樹脂に高ニトリルAS樹脂を配合して所定のゴム含有率の熱可塑性樹脂組成物としたものであって、共役ジエン系合成ゴム20~70重量部の存在下にシアニ化ビニル化合物+芳香族ビニル化合物(A:50~75重量%、S:25~50重量%)30~80重量部を重合させてグラフト共重合体を形成させ、これにシアニ化ビニル化合物・芳香族ビニル化合物共重合体(A含有率:50~75重量

%)を混合してなるものである。

本発明では、(ロ)の方が組成と物性値との組合せの自由度が高いので好ましい。なお、(イ)および(ロ)を混合して使用することもできる。

なお、グラフト共重合が、枝重合体を与えるべき単量体を幹重合体の存在下に重合させることからなることに相当して、上記の(イ)の場合に枝として幹に結合しないシアン化ビニル化合物・芳香族ビニル化合物共重合体が生成することは避け難い。

#### <共役ジエン系合成ゴム>

本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物に冷蔵庫内箱用材料として必要な耐衝撃性を賦与するのは、グラフト共重合体の「幹重合体」としての共役ジエン系合成ゴムである。

共役ジエン系合成ゴムは、ゴム弾性の少なくとも大部分を共役ジエンに負っている、共役ジエンの単独重合体、共役ジエンの共重合体、および共役ジエンと他の共単量体とのランダム共重合体またはブロック共重合体、のいずれかを意味する。

#### <シアン化ビニル化合物等>

枝重合体を形成すべき単量体の一つは、シアン化ビニル化合物である。

本発明でいうところのシアン化ビニル化合物とは、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをいうが、アクリロニトリルが好ましく用いられる。これらは、併用することができる。

枝重合体を形成すべきもう一つの単量体である芳香族ビニル化合物としては、スチレン、核および(または)側鎖置換スチレン、たとえば $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどがある。これらのうちでは、スチレンが好ましく用いられる。これらは、併用することができる。

本発明におけるグラフト共重合体に用いる単量体混合物の総計は、50〜75重量%のシアン化ビニル化合物と25〜50重量%の芳香族ビニル化合物とからなる必要がある。シアン化ビニル化合物が50重量%を下回るとHCF<sub>3</sub>・123に対する耐ストレスクラック性に不足が生じ、他方、

#### 特開平2-284906(4)

具体的には、たとえば、共役ジエン系合成ゴムには、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、などがある。ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体およびブタジエン-アクリロニトリル共重合体が好ましく用いられる。これらは、併用することができる。

共役ジエン系合成ゴムは、それを幹重合体とするグラフト共重合体として本発明熱可塑性樹脂組成物と関連を持つが、このグラフト共重合体は共役ジエン系合成ゴムのラテックス中で所定単量体を乳化重合させることによって製造することがふつうである。その場合の共役ジエン系合成ゴムのラテックスは、合成ゴム粒子が0.01〜10 $\mu$ mの範囲のものであることが好ましい。特に好ましい合成ゴムの粒子径は0.1〜0.5 $\mu$ mの範囲であって、この範囲の粒子径の合成ゴムラテックスを使用した場合は、高い物性バランスを実現することができる。

シアン化ビニル化合物が75重量%を上回ると成形加工性の容易さが失われる。

本発明で枝重合体を形成すべき単量体は、上記の二成分の外に、共重合可能な少量の他の共単量体を含んでいてもよい。本発明で単量体を「シアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物とから本質的になる」と規定する所以である。そのような共単量体の具体例を挙げれば、アクリル酸ないしメタクリル酸のエステル(たとえば、C<sub>1</sub>〜C<sub>6</sub>アルキルエステル、たとえばメチル、エチル、シクロヘキシルエステル)、ビニルエステル(たとえば、酢酸ビニル)その他がある。

#### <グラフト共重合体の製造>

本発明におけるグラフト共重合体は、通常は、乳化重合法により製造される。分子量調節剤、開始剤、乳化剤は、乳化重合法において一般的なものが使用でき、例えば、分子量調節剤はメルカプタン類、開始剤は有機過酸化物や過硫酸塩、乳化剤は脂肪酸塩やアルキル硫酸エステル塩やアルキルベンゼンスルホン酸塩やアルキルジフェニル

## 特開平2-284906 (5)

エーテルジスルホン酸塩が使用される。

好ましいグラフト重合は、下記の通りである。  
すなわち、共役ジエン系合成ゴムラテックス、乳化剤、開始剤、水を所定量重合槽に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら、単量体混合物を2分割して、所定温度でシアン化ビニル化合物51~84重量%と芳香族ビニル化合物16~49重量%とからなる第一段目単量体（混合物）90~98重量%（後記の第二段目単量体との合計を100重量%とする）と所定の分子量調節剤を所定時間内で連続的に添加してグラフト共重合を進行させ、第一段目単量体混合物の添加終了後、所定温度で芳香族ビニル化合物からなる第二段目単量体2~10重量%（前記の第一段目単量体（混合物）との合計を100重量%とする）を所定時間内に連続的に添加してグラフト共重合を終了させる。この時、グラフト共重合の進行に併行して、所定の開始剤と所定の水を所定時間内に連続的に添加する。このようにグラフト共重合中に連続的に添加する単量体混合物の組成を変化させる重合方

法をとることは、重合中および重合後の高ニトリル樹脂ラテックスの安定性を良好に保つために望ましい。ここで、第一段目単量体混合物の添加時間は、生成するグラフト共重合体の組成を均一にするために2時間以上であることが望ましい。第二段目単量体の添加時間は20分以上であることが高ニトリル樹脂ラテックスの安定化を効果的にするために望ましい。乳化剤、開始剤、分子量調節剤の量とグラフト共重合を実施する温度は、合成ゴムの種類や粒子径と仕込量、グラフト共重合に用いる単量体混合物の組成、そして、生成するグラフト共重合体のグラフト率や分子量、について目標値によって決まる。生成したグラフト共重合体は、乳化重合法において一般的な方法で、凝析、水洗、乾燥される。

#### <熱可塑性樹脂組成物> (その2)

本発明におけるグラフト共重合体は、下記の条件を充足するものであることが好ましい。

$$0.30 \leq (Q-R)/R \leq 0.50$$

G: グラフト共重合体をアセトニトリルに溶

解させた後、遠心分離機で固液分離してえられるゲルの重量百分率

R: グラフト共重合体のゴム含有率。

$(G-R)/R$  の値（以下、グラフト率と称する）が0.30を下回ると、剛性と耐衝撃性との高い物性バランスが得られず、他方、グラフト率が0.50を上回ると、成形加工性の容易さが失われる、という傾向がある。

本発明におけるグラフト共重合体の分子量は、グラフト共重合体のアセトニトリル可溶部0.1gをジメチルホルムアミド100mlに溶解して粘度計で測定した比粘度（以下、比粘度と称する）を用いて表現した場合、比粘度が0.04~0.09の範囲にあることが容易な成形加工性を実現するうえで好ましい。

#### <AS樹脂>

本発明において、グラフト共重合体が高ゴム/高ニトリルである場合にブレンドすべきシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体は、50~75重量%のシアン化ビニル化合物と25

~50重量%の芳香族ビニル化合物とからなる必要がある。シアン化ビニル化合物が50重量%を下回るとHCCFCl-123に対する耐ストレスラック性に不足が生じ、他方、シアン化ビニル化合物が75重量%を上回ると成形加工性の容易さが失われる。

シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体は、通常は、懸濁重合法により製造される。分子量調節剤、開始剤、懸濁安定剤、懸濁安定助剤は、懸濁重合法において一般的なものが使用でき、例えば、分子量調節剤はメルカプタン類やテルペン類、開始剤はアゾ化合物、懸濁安定剤はポリビニルアルコールやアクリル酸コポリマー、懸濁安定剤は塩類が使用される。重合方法も、懸濁重合法における一般的のものであって、単量体混合物、分子量調節剤、懸濁安定剤、懸濁安定助剤、水を所定量重合槽に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら、所定温度で開始剤を注入して共重合を開始し、その後ただちに、重合槽内の単量体混合物の組成が一定になるように単量体を連続的に添加

して共重合を終了させる。ここで、単量体混合物の仕込組成と分子量調節剤、懸濁安定剤、懸濁安定剤の量は、生成する共重合体のシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物組成比や分子量についての目標値によって決まる。生成したシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物共重合体は、懸濁重合法において一般的な方法で、未反応単量体を抽出し、洗浄、乾燥される。

本発明におけるシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物共重合体の分子量は、比粘度が0.04～0.09の範囲にあることが容易な成形加工性を実現するうえで好ましい。

なお、シアニ化ビニル化合物および芳香族ニトリル化合物ならびにこれらが「本質的になる単量体混合物」について前記したところが、このAS樹脂についても当てはまる。

#### <熱可塑性樹脂組成物> (その3)

本発明における高ニトリル熱可塑性樹脂組成物は、冷蔵庫の内箱に適した物性を得るためゴム含有率が10～20重量%である必要がある。ゴム

る。他方、グラフト共重合体の分子量とシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物共重合体の分子量とは、それぞれが前記の範囲にあり、目的の物性および成形加工性を備えていれば、どのような組合せでもよい。

混合においては、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーなど樹脂の熔融混合において一般的なものが使用できる。

このとき、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤などの添加剤および着色剤を配合してもよい。

本発明における高ニトリル熱可塑性樹脂組成物は冷蔵庫の内箱を製造する一般的な方法で、冷蔵庫の内箱および扉内装にされる。一般に、コートハンガーダイ付押出機を用いて、樹脂組成物は熔融、平板に成形、ロールで冷却固化される。続いて平板は真空成形機で冷蔵庫の内箱および扉内箱に成形される。

#### <実験例>

以下の実験例および比較例は、本発明を具体的に

#### 特開平2-284906(6)

含有率が10重量%を下回ると耐衝撃性が不足するため冷蔵庫の内容物が当たった際などに割れが発生し、他方、ゴム含有率が20重量%を上回ると剛性が不足するため真空成形品の変形が起こる。高ニトリル熱可塑性樹脂組成物のゴム含有率を10～20重量%にするには、ゴム含有率が10～20重量%のグラフト共重合体をそのまま使用してもよいし、ゴム含有率が20～70重量%のグラフト共重合体にシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物共重合体を混合してゴム含有率を10～20重量%に調節してもよいことは前記したところである。グラフト共重合体とシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物共重合体を混合する場合、グラフト共重合体におけるシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物の比率とシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物共重合体におけるシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物の比率との差は10重量%以内であることが望ましい。この差が大きいと、混合して得られる均一性が低下し、高い物性バランスが得られなくな

に説明するためのものである。冷蔵庫の内箱としての性能は、下記の5項目で評価した。

#### (1) 曲げ弾性率

JIS K-7203に従って曲げ弾性率を測定し、冷蔵庫の内箱に必要とされる剛性の指標とした。

#### (2) アイゾット衝撃値

JIS K-7110に従ってアイゾット衝撃値を測定し、冷蔵庫の内箱に必要とされる耐衝撃性の指標とした。

#### (3) メルトフローレート

JIS K-7210に従ってメルトフローレートを測定し、冷蔵庫の内箱に必要とされる成形加工性の指標とした(試験条件: 表1、条件11)( $\eta/10$ 分)。

#### (4) 臨界歪値

35mm×230mm×2mmの短冊型に圧縮成形した試験片をベンディングフォーム(1/4円筒治具に類似した曲げ歪治具(最大歪曲0.7%))にセット。23℃の温度でCF C-11またはH

## 特開平2-284906(7)

CFC-123雰囲気下に放置して、17時間後に試験片の外観を目視判定した。これを、CFC-11およびHCFC-123に対する耐ストレスクラック性の指標とした。

## (5) 低温白化発生量値

ダンベル型に圧縮成形した樹脂組成物に、CFC-11またはHCFC-123を用いて、in-situ発泡法で硬質ポリウレタンフォームを接合して、試験片を作成した。23℃にて試験片に引張り歪を付与した状態で治具に固定し、-20℃まで冷却し、17時間後にクレイズあるいはクラックの有無を目視判定した。これを、CFC-11およびHCFC-123に対する耐ストレスクラック性の指標とした。

なお、ダンベル型試験片は、広幅部30mm、狭幅部10mm、長さ115mm、厚さ1mmのものである。その狭幅部に幅10mm、厚さ10mmおよび長さ50mmのポリウレタンフォームを接合したものである。

ラテックスのゴム粒子径( $\mu$ )を測定する。

\* 溶媒： 高ニトリル樹脂ではアセトニトリル  
ABS樹脂ではアセトン

## 実施例1

A. シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)の製造

## (a) ジエン系ゴムラテックスの製造

|              |      |     |
|--------------|------|-----|
| 1,3-ブタジエン    | 90   | 重量部 |
| スチレン         | 10   | "   |
| 脂肪族石ケン       | 4    | "   |
| 過硫酸カリウム      | 0.15 | "   |
| n-ドデシルメルカプタン | 0.3  | "   |
| 脱イオン水        | 155  | "   |

以上の成分からなる混合物をステンレス製反応器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しつつ68℃で6時間反応を継続した。その後、68℃から80℃へ1.5時間かけて昇温し、さらに2.5時間80℃にて反応を継続した後、冷却して反応を終了した。

## (6) AN含有率の測定

グラフト共重合体は溶媒\*可溶部を分離、乾燥させたもの、およびAN/ST(アクリロニトリル/スチレン)共重合体はそのまま、を元素分析し、C、H、Nの元素比率から[アクリロニトリル成分含有率(重量%)]を求める。

## (7) 比粘度

グラフト共重合体は溶媒\*可溶部を分離、乾燥させたもの、およびAN/ST共重合体はそのまま、を0.1g採ってジメチルホルムアミド100mlに溶解し、粘度計により25℃での比粘度を測定する。

## (8) グラフト率

グラフト共重合体を溶媒\*に分散させた後、遠心分離機で溶媒可溶部と溶媒不溶部に分離する。溶媒不溶部(乾燥させたもの)の重量分率をGとし、グラフト共重合体のゴム含有率をRとして、 $(G-R)/R$ で計算する。

## (9) ゴム粒子径

Coulter Nano-Sizerを用いてグラフト共重合体

得られたラテックスの固形分濃度は、39.9%であった。

## (b) グラフト共重合体の製造

上記(a)のジエン系ゴムラテックス 50重量部(固形分)として

アルキルジフェニルエーテルジスルホ

ン酸ソーダ 2 "

脱イオン水 200 "

過硫酸カリウム 0.085 "

以上の成分をフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら65℃に保ち、下記の第一段目単量体混合物を4時間かけて連続的に添加した。

アクリロニトリル 27.5 重量部

スチレン 19.2 "

n-ドデシルメルカプタン 1.15 "

第一段目単量体混合物添加後、反応系を65℃に保ち、下記の第二段目単量体を1時間かけて連続的に添加した。

スチレン 3.3 重量部

また、第一段目単量体混合物添加開始30分後



## 特開平2-284906(8)

から、下記の開始剤を脱イオン水溶液として4時間かけて連続的に添加した。

過硫酸カリウム 0.17重量部  
得られた樹脂ラテックスの固形分濃度は、

33.5%であった。

この樹脂ラテックスを硫酸マグネシウム水溶液で凝固させ、次いで水洗、乾燥して、粉末重合体を得た。

B. シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)の製造

|                         |      |     |
|-------------------------|------|-----|
| アクリロニトリル                | 55   | 重量部 |
| スチレン                    | 5    | "   |
| テルペン油                   | 0.52 | "   |
| ジ- <i>t</i> -ブチルパラクレゾール | 0.04 | "   |
| 脱イオン水                   | 90   | "   |
| アクリル酸-アクリル酸オクチルコポリマー    | 0.03 | "   |
| 塩化ナトリウム                 | 0.18 | "   |

以上の成分からなる混合物をステンレス製反応器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しつつ105℃に昇温し、少量のスチレンに溶解した1-*t*-

ブチルアゾ・1-シアノ・シクロヘキサン

0.15重量部を室温で圧入添加して、重合反応を開始した。その後、直ちに反応系に、スチレン40重量部を4時間かけて連続添加した。この間、反応温度は、重合開始時点の105℃から141℃まで昇温した。スチレンの反応系への連続添加が終了した後、20分かけて145℃に昇温し、更にこの温度で2.5時間ストリッピングを行った。以後は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ってビーズ状共重合体を得た。

以上の方法で得たシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をバンパリーミキサーで熔融混練して、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

## 実施例2

実施例1のシアン化ビニル化合物/芳香族ビニ

ル化合物/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)32重量部とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)68重量部をバンパリーミキサーで熔融混練して、ゴム含有率が16重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

## 実施例3

実施例1のシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)36重量部とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)64重量部をバンパリーミキサーで熔融混練して、ゴム含有率が18重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

## 実施例4

実施例1のA(b)のグラフト共重合体の製造において、第一段単体混合物の組成を

|              |      |     |
|--------------|------|-----|
| アクリロニトリル     | 27.5 | 重量部 |
| スチレン         | 19.2 | "   |
| n-ドデシルメルカプタン | 4.6  | "   |

とした以外は実施例1のAと同様にして得られたシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部と実施例1のシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をバンパリーミキサーで熔融混練して、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

## 実施例5

実施例1のA(a)のグラフト共重合体の製造において初期のフラスコの仕込みを

実施例1のA(a)のジエン系ゴム 50 重量部 (固形分) ラテックス として

|                        |       |   |
|------------------------|-------|---|
| アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ソーダ | 2.5   | " |
| 脱イオン水                  | 200   | " |
| 過硫酸カリウム                | 0.085 | " |

また、第一段目単体混合物の組成を

|              |      |     |
|--------------|------|-----|
| アクリロニトリル     | 27.5 | 重量部 |
| スチレン         | 19.2 | "   |
| n-ドデシルメルカプタン | 2.3  | "   |

## 特開平2-284906(9)

とした以外は実施例1のAと同様にして得られたシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部と実施例1のBのシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体の製造において仕込み成分を

|                      |      |     |
|----------------------|------|-----|
| アクリロニトリル             | 55   | 重量部 |
| スチレン                 | 5    | "   |
| テルペン油                | 0.65 | "   |
| ジ・t・ブチルパラクレゾール       | 0.02 | "   |
| 脱イオン水                | 70   | "   |
| アクリル酸-アクリル酸オクチルコポリマー | 0.03 | "   |
| 塩化ナトリウム              | 0.18 | "   |

とした以外は実施例1のBと同様にして得られたシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をパンバリーミキサーで溶融混練して、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

実施例6

実施例1のA(b)のグラフト共重合体の製造

溶融混練し、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

比較例1

実施例1のA(b)のグラフト共重合体の製造において、グラフト共重合の温度を62℃とし、また、第一段目単量体混合物の組成を

|              |      |     |
|--------------|------|-----|
| アクリロニトリル     | 27.5 | 重量部 |
| スチレン         | 19.2 | "   |
| n-ドデシルメルカプタン | 6.9  | "   |

とした以外は実施例1のAと同様にして得られたシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部と実施例1のBのシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をパンバリーミキサーで溶融混練して、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

比較例2

|                       |      |     |
|-----------------------|------|-----|
| 実施例1のA(a)のジエン系ゴムラテックス | 35   | 重量部 |
| 脂肪酸石ケン                | 0.63 | "   |
| 水酸化カリウム               | 0.06 | "   |

において第一段目単量体混合物が

|              |      |     |
|--------------|------|-----|
| アクリロニトリル     | 35   | 重量部 |
| スチレン         | 11.7 | "   |
| n-ドデシルメルカプタン | 2.3  | "   |

とした以外は実施例1のAと同様にして得られたシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部と実施例1のBのシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体の製造において

|                      |      |     |
|----------------------|------|-----|
| アクリロニトリル             | 70   | 重量部 |
| スチレン                 | 3    | "   |
| テルペン油                | 0.6  | "   |
| ジ・t・ブチルパラクレゾール       | 0.02 | "   |
| 脱イオン水                | 70   | "   |
| アクリル酸-アクリル酸オクチルコポリマー | 0.03 | "   |
| 塩化ナトリウム              | 0.4  | "   |

とし、連続添加するスチレンを27重量部とした以外の操作は実施例1のBと同様にして得られたシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をパンバリーミキサーで

以上の成分をフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しつつ72℃に保ち、下記の成分を4.5時間かけて連続的に添加した。

|          |      |     |
|----------|------|-----|
| アクリロニトリル | 29.2 | 重量部 |
| スチレン     | 35.8 | "   |
| テルペン油    | 0.33 | "   |
| 過硫酸カリウム  | 0.33 | "   |

得られた樹脂ラテックスの固形分濃度は、39.7%であった。

この樹脂ラテックスを硫酸マグネシウム水溶液中で凝固し、水洗、乾燥して、シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系ゴムグラフト共重合体(A)を得た。

実施例1のBのシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体の製造において、その成分を

|                |      |     |
|----------------|------|-----|
| アクリロニトリル       | 45   | 重量部 |
| スチレン           | 11.4 | "   |
| テルペン油          | 0.45 | "   |
| ジ・t・ブチルパラクレゾール | 0.04 | "   |

特開平2-284906 (10)

脱イオン水 70 ~  
 アクリル酸・アクリル酸オクチルコポリマー 0.03 ~  
 塩化ナトリウム 0.18 ~

とし、連続添加するスチレンを43.6重量部とした以外は実施例1のBと同様にして、シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)を得た。

以上の方法で得たシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)40重量部とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)60重量部をバンバリーミキサーで溶解混練して、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

### 比較例3

三菱モンサント化成株式会社の「タフレックス Y T - 212」を用意した。これは、冷蔵庫の内箱に広く使用されているABS樹脂である。

|                            | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  | 実施例6  | 比較例1  | 比較例2           | 比較例3       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|------------|
| グラフト共重合体のAN含有率(重量%)        | 52    | 52    | 52    | 55    | 54    | 66    | 55    | 43             | 23         |
| グラフト共重合体の比粘度               | 0.081 | 0.081 | 0.081 | 0.040 | 0.060 | 0.070 | 0.026 | 0.093          | 0.065      |
| グラフト共重合体のグラフト率             | 0.47  | 0.47  | 0.47  | 0.33  | 0.37  | 0.48  | 0.21  | 0.85           | 0.49       |
| AN/ST 共重合体のAN含有率(重量%)      | 57    | 57    | 57    | 57    | 55    | 66    | 57    | 47             | 26         |
| AN/ST 共重合体の比粘度             | 0.072 | 0.072 | 0.072 | 0.072 | 0.058 | 0.066 | 0.072 | 0.069          | 0.100      |
| 高ニトリル熱可塑性樹脂のゴム含有率(重量%)     | 14    | 16    | 18    | 14    | 14    | 14    | 14    | 14             | 13         |
| グラフト共重合体のゴム粒子径(μ)          | 0.15  | 0.16  | 0.15  | 0.15  | 0.10  | 0.10  | 0.15  | 0.21           | 0.40       |
| 曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> ) | 28000 | 26000 | 24000 | 27500 | 27000 | 28000 | 27500 | 26000          | 24000      |
| アイゾット衝撃値(kg-cm/cm)         | 30    | 42    | 52    | 32    | 25    | 25    | 10    | 28             | 20         |
| メルトフローレート                  | 3.0   | 2.5   | 2.0   | 4.0   | 6.0   | 4.0   | 5.0   | 3.0            | 4.5        |
| CFC-11 臨界値                 | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし          | ○変化なし      |
| HCF-123 臨界値                | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ×0.45でク<br>レイズ | ×全体が膨<br>張 |
| CFC-11 低温白化発生値             | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.1            | 0.6        |
| HCF-123 低温白化発生値            | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.9   | 0.8   | 0.4            | 0.2        |

## 特開平2-284906(11)

## &lt;結果の解析/評価&gt;

(1) 実施例および比較例から判るように、CFC-11、HCFC-123に対する耐ストレスクラック性は、グラフト共重合体およびシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体におけるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物の比率に左右される。

シアン化ビニル化合物が50~75重量%であれば、HCFC-123雰囲気における臨界歪値を測定したとき、ストレスクラックを生じない。シアン化ビニル化合物が50重量%を下回ると、0.4%の歪においてストレスクラックを生じ、ABS樹脂では膨潤、溶解してしまう。

また、シアン化ビニル化合物が50~75重量%であれば、低温白化発生歪値は、CFC-11で発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着している場合が1.3%以上、HCFC-123で発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着している場合が0.8%以上であり、現行の冷蔵庫のモデルであるABS樹脂にCFC-11で発泡させ

た硬質ポリウレタンフォームが接着している場合が0.6%であるから、いずれもこれを凌駕して良好である。シアン化ビニル化合物が50重量%を下回ると、低温白化発生歪値はHCFC-123で発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着している場合が0.4%、ABS樹脂にHCFC-123で発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着した場合が0.2%、といずれも現行の冷蔵庫のモデルに比べて劣る。

以上の結果から、シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物の比率においてシアン化ビニル化合物が50~75重量%である高ニトリル熱可塑性樹脂組成物からなる冷蔵庫の内箱は、CFC-11、HCFC-123のいずれに対しても高い耐ストレスクラック性を有すると考えられる。

(2) 実施例および比較例から判るように、高ニトリル熱可塑性樹脂組成物の剛性と耐衝撃性との高いバランスは、グラフト共重合体のグラフト率に左右される。

グラフト率が0.30~0.50であれば、ゴ

ム含有率を14重量%としたとき、曲げ弾性率が27000kg/cm以上でアイゾット衝撃値が25kg・cm/cm以上となる。グラフト率が0.30を下回ると、ゴム含有率を14重量%としても、アイゾット衝撃値が10kg・cm/cmしか得られない。

以上の結果から、グラフト率が0.30~0.50の範囲にある高ニトリル熱可塑性樹脂組成物からなる冷蔵庫の内箱は、剛性と耐衝撃性との高いバランスを有すると考えられる。

(3) 冷蔵庫の内箱および扉内袋に現在使用されている各種のABS樹脂から考えて、真空成形品の変形を抑えるための曲げ弾性率は23000kg/cm以上、冷蔵庫の内容物が当たった際などの判れを避けるためのアイゾット衝撃値は15kg・cm/cm以上が必要とされている。実施例から判るように、ゴム含有率が10~20重量%である高ニトリル熱可塑性樹脂組成物がこの要求を満たす。

(4) 冷蔵庫の内箱を製造する一般的な方法である平板押出成形および真空成形において適切なメルトフローレート(条件11)は1.0~

8.0g/10分と考えられ、1.0g/10分を下回ると成形温度領域が高くなって樹脂組成物の分解温度に近付き、他方、8.0g/10分を上回ると平板(シート)成形時に自重により樹脂組成物が垂れ下がって成形が難しくなる。実施例から判るように、メルトフローレート(条件11)はシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物の比率、グラフト率、ゴム含有率、比粘度等の各要素に左右されるが、各要素が本発明で規定した範囲内にあれば大略1.0~8.0g/10分となる。

出願人代理人 佐藤 一 雄

特開平2-284906 (12)

手 続 補 正 書

明 細 書

平成 1 年 8 月 10 日

特許庁長官 吉 田 文 雄 殿

1 事件の表示

平成 1 年特許願第 108746 号

2 発明の名称

耐フロン性冷蔵庫内箱

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
(804) 三菱モメンタ化成株式会社

4 代理人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号  
(電話東京 (211)2321 大代表)

8428 弁護士 佐 藤 一

5 補正により する請求項の数

6 補正の対象

明細書の全文

7 補正の内容

別紙の通り



であるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体を混合してゴム含有率を10~20重量%とした高ニトリル熱可塑性樹脂組成物(上記の重量部および重量%は、それぞれ、挙示成分の合計を100とした場合の値である)、を成形してなることを特徴とする耐フロン性冷蔵庫内箱。

2. グラフト共重合体が、共役ジエン系合成ゴムの存在下に重合させるべき単量体を2分割し、2分割単量体の一方であって90~98重量%に相当する量の(i)シアン化ビニル化合物51~84重量%と芳香族ビニル化合物16~49重量%とからなる第一段目単量体を連続的に添加しつつグラフト共重合体を進行させ、(ii)第一段目単量体混合物の添加終了後、該2分割単量体の他方であって2~10重量%に相当する量の芳香族ビニル化合物からなる第二段目単量体を添加してグラフト共重合を終了させることとからなる方法によって得られたものである(上記の重量%は、それぞれ、挙示成分の合計を100とした場合の値である)、請求項1に記載の耐フロン性冷蔵庫内箱。

1. 発明の名称

耐フロン性冷蔵庫内箱

2. 特許請求の範囲

1. (イ)共役ジエン系合成ゴム10~20重量部の存在下に50~75重量%のシアン化ビニル化合物と25~50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単量体混合物80~90重量部を重合させて得られたグラフト共重合体からなる高ニトリル熱可塑性樹脂組成物(上記の重量部および重量%は、それぞれ、挙示成分の合計を100とした場合の値である)、および(または)(ロ)共役ジエン系合成ゴム20~70重量部の存在下に50~75重量%のシアン化ビニル化合物と25~50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単量体混合物30~80重量部を重合させて得られたグラフト共重合体に、シアン化ビニル化合物の含有率が50~75重量%

3. グラフト共重合体が下式を充足するものである、請求項1または2に記載の耐フロン性冷蔵庫内箱。

$$0.30 \leq (G-R)/R \leq 0.50$$

(ただし、

G: グラフト共重合体をアセトニトリルに溶解させた後、遠心分離機で固液分離して得られるゲルの重量百分率、

R: グラフト共重合体のゴム含有率)

3. 発明の詳細な説明

(発明の背景)

&lt;発明の産業上の利用分野&gt;

本発明は、耐フロン性にすぐれた冷蔵庫の内箱に関する。さらに具体的には本発明は、特定組成の高ニトリル熱可塑性樹脂を使用することにより、耐フロン性、特にHCFCl-123、に対して高い耐ストレスクラック性を与えた冷蔵庫の内箱に関する。

なお、本発明で「冷蔵庫の内箱」とは、冷蔵庫

特開平2-284906 (13)

の扉の内装をも包含するものとする。

#### <従来の技術>

最近の冷蔵庫の箱体は、内箱と外箱とを結合させて形成した両箱間の空間に、硬質ポリウレタンフォーム原液を注入して発泡固化させる（以下、in-situ 発泡法と称する）ことによって、断熱箱体として形成されたものである。また、冷蔵庫の扉においても、内装と外箱とを結合させて形成した空間にin-situ 発泡法で硬質ポリウレタンフォームを充填して、断熱体とする。

従来、冷蔵庫の内箱には、主として汎用のABS樹脂が用いられてきた。ここで、汎用のABS樹脂とは、共役ジエン系合成ゴムの存在下に10～40重量%のシアン化ビニル化合物と60～90重量%の芳香族ビニル化合物との単体混合物を重合させて得た、すなわちグラフト共重合させて得た、樹脂組成物、あるいは、このグラフト共重合体にシアン化ビニル化合物の含有率が10～40重量%であるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体を混合した樹脂組

成物をいう。

冷蔵庫の内箱にABS樹脂が用いられてきた理由としては、剛性と耐衝撃性との高い物性バランス、容易な成形加工性、優れた光沢を有する外観、硬質ポリウレタンフォームの発泡剤であるフロン、すなわちCFC-11（トリクロロモノフロロメタン）、に対して耐ストレスクラック性を有すること、が挙げられる。冷蔵庫の内箱は、熱可塑性樹脂の平板を熱成形法、たとえば真空成形する工法によって製造されるため、成形加工とくに真空成形が容易に行なえることが必要である。また、真空成形によって得られた内箱の平均厚さは1mmを下回るもので、変形を避けるために高い弾性率が必要である。ABS樹脂からなる内箱に鉄板からなる外箱を結合して形成した空間にin-situ 発泡法で硬質ポリウレタンフォームを充填すると、硬質ポリウレタンフォームはABS樹脂および鉄板に接合するため、冷蔵庫稼動時に鉄板/硬質ポリウレタンフォーム/ABS樹脂の線膨脹係数の差に起因する応力が生じる。したがって、硬質ポリ

ウレタンフォームの発泡剤であるCFC-11に対して耐ストレスクラック性を有することが、内箱には必要である。また、硬質ポリウレタンフォームが接合することによりノッチ効果が生まれるので、内箱には高いノッチつきアイソット衝撃値が必要とされる。そのうえ、優れた光沢は、冷蔵庫のみばえを良くするために必要である。

#### <発明が解決しようとする課題>

硬質ポリウレタンフォームの発泡剤であるCFC-11は、塩素を含んでいることおよび難分解性であることから、成層圏オゾン層を破壊する疑いを持たれ、全世界的にその使用が制限される動向にある。CFC-11に替わる硬質ポリウレタンフォームの発泡剤としてHCFC-123（1・ハイドロ・1, 1・ジクロロ・2, 2, 2・トリフロロエタン）が使用されようとしているが、ABS樹脂に対する溶解力がCFC-11より遙かに高いため、HCFC-123を用いるin-situ 発泡法で硬質ポリウレタンフォームを充填した冷蔵庫のABS樹脂製の内箱は、応力下で

容易にクレイズあるいはクラックを生じて、冷蔵庫の商品価値をなくす。したがって、このような動向の下では、HCFC-123に対して耐ストレスクラック性を有する、そして同時に従来通り、剛性と耐衝撃性との高い物性バランス、容易な成形加工性、優れた光沢を有する外観を有する材質をもって、冷蔵庫の内箱および扉内装を作成する必要がある。

#### 〔発明の概要〕

##### <課題を解決するための手段>

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定組成の高ニトリル熱可塑性樹脂が、HCFC-123に対して耐ストレスクラック性を有すると同時に、高い物性バランス、容易な成形加工性、優れた外観を兼ね備えており、この高ニトリル熱可塑性樹脂を使用することにより上記の問題点を解決した冷蔵庫の内箱が得られることを発見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明による耐フロン性冷蔵庫内箱は、(イ)共役ジエン系合成ゴム10～20重量

## 特開平2-284906 (14)

部の存在下に50～75重量%のシアニ化ビニル化合物と25～50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単量体混合物80～90重量部を重合させて得られたグラフト共重合体からなる高ニトリル熱可塑性樹脂組成物（上記の重量部および重量%は、それぞれ、単示の成分の合計を100とした場合の値である）、および（または）（ロ）共役ジエン系合成ゴム20～70重量部の存在下に50～75重量%のシアニ化ビニル化合物と25～50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単量体混合物30～80重量部を重合させて得られたグラフト共重合体に、シアニ化ビニル化合物の含有率が50～75重量%であるシアニ化ビニル化合物／芳香族ビニル化合物共重合体を混合してゴム含有率を10～20重量%とした高ニトリル熱可塑性樹脂組成物（上記の重量部および重量%は、それぞれ、単示成分の合計を100とした場合の値である）、を成形してなること、を特徴とするものである。

的には二種類のものに分類される。

一つ（イ）は、共役ジエン系合成ゴム（以下、Bということがある）10～20重量部の存在下にシアニ化ビニル化合物（以下、Aということがある）＋芳香族ビニル化合物（以下、Sということがある）（A：50～75重量%、S：25～50重量%）80～90重量部を重合させてグラフト共重合体を形成させることによって、直接に共役ジエン系合成ゴム含有率10～20重量%の熱可塑性樹脂組成物として得たものである。ここで、「重量部」および「重量%」は、両成分の合計を100とした場合の値である（以下、同様）。

他方（ロ）は、高ゴム／高ニトリルABS樹脂に高ニトリルAS樹脂を配合して所定のゴム含有率の熱可塑性樹脂組成物としたものであって、共役ジエン系合成ゴム20～70重量部の存在下にシアニ化ビニル化合物＋芳香族ビニル化合物（A：50～75重量%、S：25～50重量%）30～80重量部を重合させてグラフト共重合体を形成させ、これにシアニ化ビニル化合物・芳香族ビ

## ＜発明の効果＞

本発明で冷蔵庫内箱用材料として使用する高ニトリル熱可塑性樹脂組成物は、発泡剤としてのフロン、すなわちCFC-11、HCFC-123、HCFC-141b、およびこれらの混合物に対して高い耐ストレスクラック性を有している。そして、この高ニトリル熱可塑性樹脂組成物はABS樹脂の一種類であるところから、ABS樹脂に生得的な、冷蔵庫の内箱に求められる前記の諸特性を併せ持っている。

従って、本発明による冷蔵庫内箱は、フロン規制の時代において、大いに有用なものであると期待されるものである。

## （発明の具体的説明）

## ＜熱可塑性樹脂組成物＞（その1）

本発明で冷蔵庫内箱用材料として使用する熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体の所謂「幹重合体」として共役ジエン系合成ゴムを含んでなるものであるところ、所定のゴム含有率を与えかつ高ニトリル含有率を与える手段によって、基本

ニル化合物共重合体（A含有率：50～75重量%）を混合してなるものである。

本発明では、（ロ）の方が組成と物性値との組合せの自由度が高いので好ましい。なお、（イ）および（ロ）を混合して使用することもできる。

なお、グラフト共重合が、枝重合体を与えるべき単量体を幹重合体の存在下に重合させることとに相当して、上記の（イ）の場合にも枝として幹に結合しないシアニ化ビニル化合物・芳香族ビニル化合物共重合体が生成していることは避け難い。

## ＜共役ジエン系合成ゴム＞

本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物に冷蔵庫内箱用材料として必要な耐衝撃性を賦与するのは、グラフト共重合体の「幹重合体」としての共役ジエン系合成ゴムである。

共役ジエン系合成ゴムは、ゴム弾性の少なくとも大部分を共役ジエンに負っている、共役ジエンの単独重合体、共役ジエンの共重合体、および共役ジエンと他の共単量体とのランダム共重合体ま

特開平2-284906(16)

たはブロック共重合体、のいずれかを意味する。

具体的には、たとえば、共役ジエン系合成ゴムには、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、などがある。ポリブタジエン、ブタジエン・スチレン共重合体およびブタジエン・アクリロニトリル共重合体が好ましく用いられる。これらは、併用することができる。

共役ジエン系合成ゴムは、それを降重合体とするグラフト共重合体として本発明熱可塑性樹脂組成物と関連を持つが、このグラフト共重合体は共役ジエン系合成ゴムのラテックス中で所定単量体を乳化重合させることによって製造することがふつうである。その場合の共役ジエン系合成ゴムのラテックスは、合成ゴム粒子が粒子径が0.01~10 $\mu$ mの範囲のものであることが好ましい。特に好ましい合成ゴムの粒子径は0.1~0.5 $\mu$ mの範囲であって、この範囲の粒子径の合成ゴムラテックスを使用した場合は、高い物性バラン

スを実現することができる。

<シアン化ビニル化合物等>

枝重合体を形成すべき単量体の一つは、シアン化ビニル化合物である。

本発明でいうところのシアン化ビニル化合物とは、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをいうが、アクリロニトリルが好ましく用いられる。これらは、併用することができる。

枝重合体を形成すべきもう一つの単量体である芳香族ビニル化合物としては、スチレン、核および(または)側鎖置換スチレン、たとえば $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどがある。これらのうちでは、スチレンが好ましく用いられる。これらは、併用することができる。

本発明におけるグラフト共重合体に用いる単量体混合物の総計は、50~75重量%のシアン化ビニル化合物と25~50重量%の芳香族ビニル化合物とからなる必要がある。シアン化ビニル化合物が50重量%を下回るとHCF<sub>3</sub>-123に

対する耐ストレスクラック性に不足が生じ、他方、シアン化ビニル化合物が75重量%を上回ると成形加工性の容易さが失われる。

本発明で枝重合体を形成すべき単量体は、上記の二成分の外に、共重合可能な少量の他の共単量体を含んでいてもよい。本発明で単量体を「シアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物とから本質的になる」と規定する所以である。そのような共単量体の具体例を挙げれば、アクリル酸ないしメタクリル酸のエステル(たとえば、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルエステル、たとえばメチル、エチル、シクロヘキシルエステル)、ビニルエステル(たとえば、酢酸ビニル)その他がある。

<グラフト共重合体の製造>

本発明におけるグラフト共重合体は、通常は、乳化重合法により製造される。分子量調節剤、開始剤、乳化剤は、乳化重合法において一般的なものを使用でき、例えば、分子量調節剤はメルカプタン類、開始剤は有機過酸化物や過硫酸塩、乳化剤は脂肪酸塩やアルキル硫酸エステル塩やアルキ

ルベンゼンスルホン酸塩やアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩が使用される。

好ましいグラフト重合は、下記の通りである。すなわち、共役ジエン系合成ゴムラテックス、乳化剤、開始剤、水を所定量重合槽に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら、単量体混合物を2分割して、所定温度でシアン化ビニル化合物51~84重量%と芳香族ビニル化合物16~49重量%とからなる第一段目単量体(混合物)90~98重量%(後記の第二段目単量体との合計を100重量%とする)と所定量の分子量調節剤を所定時間内で連続的に添加してグラフト共重合を進行させ、第一段目単量体混合物の添加終了後、所定温度で芳香族ビニル化合物からなる第二段目単量体2~10重量%(前記の第一段目単量体(混合物)との合計を100重量%とする)を所定時間内に連続的に添加してグラフト共重合を終了させる。この時、グラフト共重合の進行に併行して、所定量の開始剤と所定量の水を所定時間内に連続的に添加する。このようにグラフト共重合中に連続的に



## 特開平2-284906(16)

添加する単量体混合物の組成を変化させる重合方法をとることは、重合中および重合後の高ニトリル樹脂ラテックスの安定性を良好に保つために望ましい。ここで、第一段単量体混合物の添加時間は、生成するグラフト共重合体の組成を均一にするために2時間以上であることが望ましい。第二段目単量体の添加時間は20分以上であることが高ニトリル樹脂ラテックスの安定化を効果的にするために望ましい。乳化剤、開始剤、分子量調節剤の量とグラフト共重合を実施する温度は、合成ゴムの種類や粒子径と仕込量、グラフト共重合に用いる単量体混合物の組成、そして、生成するグラフト共重合体のグラフト率や分子量、についての目標値によって決まる。生成したグラフト共重合体は、乳化重合法において一般的な方法で、凝析、水洗、乾燥される。

## &lt;グラフト率等&gt;

本発明におけるグラフト共重合体は、下記の条件を充足するものであることが好ましい。

$$0.30 \leq (Q-R)/R \leq 0.50$$

50～75重量%のシアン化ビニル化合物と25～50重量%の芳香族ビニル化合物とからなる必要がある。シアン化ビニル化合物が50重量%を下回るとHCCF<sub>2</sub>-123に対する耐ストレスラック性に不足が生じ、他方、シアン化ビニル化合物が75重量%を上回ると成形加工性の容易さが失われる。

シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体は、通常は、懸濁重合法により製造される。分子量調節剤、開始剤、懸濁安定剤、懸濁安定助剤は、懸濁重合法において一般的なものが使用でき、例えば、分子量調節剤はメルカプタン類やテルペン類、開始剤はアゾ化合物、懸濁安定剤はポリビニルアルコールやアクリル酸コポリマー、懸濁安定剤は塩類が使用される。重合方法も、懸濁重合法における一般的のものであって、単量体混合物、分子量調節剤、懸濁安定剤、懸濁安定助剤、水を所定量重合槽に仕込み、窒素気流中で攪拌しながら、所定温度で開始剤を注入して共重合を開始し、その後ただちに、重合槽内の単量体混合物

G: グラフト共重合体をアセトニトリルに溶解させた後、遠心分離機で固液分離してえられるゲルの重量百分率

R: グラフト共重合体のゴム含有率。

(G-R)/Rの値(以下、グラフト率と称する)が0.30を下回ると、附性と耐衝撃性との高い物性バランスが得られず、他方、グラフト率が0.50を上回ると、成形加工性の容易さが失われる、という傾向がある。

本発明におけるグラフト共重合体の分子量は、グラフト共重合体のアセトニトリル可溶部0.1gをジメチルホルムアミド100mlに溶解して粘度計で測定した比粘度(以下、比粘度と称する)を用いて表現した場合、比粘度が0.04～0.09の範囲にあることが容易な成形加工性を実現するうえで好ましい。

## &lt;AS樹脂&gt;

本発明において、グラフト共重合体が高ゴム/高ニトリルである場合にブレンドすべきシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体は、

の組成が一定になるように単量体を連続的に添加して共重合を終了させる。ここで、単量体混合物の仕込組成と分子量調節剤、懸濁安定剤、懸濁安定助剤の量は、生成する共重合体のシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物組成比や分子量についての目標値によって決まる。生成したシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体は、懸濁重合法において一般的な方法で、未反応単量体を抽出し、洗浄、乾燥される。

本発明におけるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体の分子量は、比粘度が0.04～0.09の範囲にあることが容易な成形加工性を実現するうえで好ましい。

なお、シアン化ビニル化合物および芳香族ニトリル化合物ならびにこれらが「本質的になる単量体混合物」について前記したところが、このAS樹脂についても当てはまる。

## &lt;ゴム含有率等&gt;

本発明における高ニトリル熱可塑性樹脂組成物は、冷蔵庫の内箱に適した物性を得るためゴム含

有率が10~20重量%である必要がある。ゴム含有率が10重量%を下回ると耐衝撃性が不足するため冷蔵庫の内容物が当たった際などに割れが発生し、他方、ゴム含有率が20重量%を上回ると剛性が不足するため真空成形品の変形が起こる。高ニトリル熱可塑性樹脂組成物のゴム含有率を10~20重量%にするには、ゴム含有率が10~20重量%のグラフト共重合体をそのまま使用してもよいし、ゴム含有率が20~70重量%のグラフト共重合体にシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体を混合してゴム含有率を10~20重量%に調整してもよいことは前記したところである。グラフト共重合体とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体を混合する場合、グラフト共重合体におけるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物の比率とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体におけるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物の比率との差は10重量%以内であることが望ましい。この差が大きいと、混合して得られる均

庫の内箱および扉内袋にされる。一般に、コートハンガータイプ押出機を用いて、樹脂組成物は溶融、平板に成形、ロールで冷却固化される。続いて平板は真空成形機で冷蔵庫の内箱および扉内箱に成形される。

#### <熱可塑性樹脂組成物(その2)>

本発明による冷蔵庫用樹脂組成物は、その製造法および組成物の形成をも含めて、前記した通りのものである。これらのうちで好ましいものも、前記した通りである。

すなわち、本発明による好ましい冷蔵庫用樹脂組成物は、下記の要件(i)~(iv)によって特徴づけられるものである。

(i) 共役ジエン系合成ゴム20~70重量部の存在下に50~75重量%のシアン化ビニル化合物と25~50重量%の芳香族ビニル化合物とから本質的になる単体混合物30~80重量部を重合させて得られたグラフト共重合体に、シアン化ビニル化合物の含有率が50~75重量%であるシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合

一性が低下し、高い物性バランスが得られなくなる。他方、グラフト共重合体の分子量とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体の分子量とは、それぞれが前記の範囲にあり、目的の物性および成形加工性を備えていれば、どのような組合せでもよい。

#### <組成物の形成>

本発明で対象とする熱可塑性樹脂組成物は、所与の諸成分の均一混練可能な任意の手段、好ましくは樹脂成分の軟化ないし溶解を伴う手段、によって製造することができる。

混合においては、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーなど樹脂の溶融混合において一般的なものが使用できる。

このとき、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤などの添加剤および着色剤を配合してもよい。

#### <冷蔵庫内箱の成形>

本発明における高ニトリル熱可塑性樹脂組成物は冷蔵庫の内箱を製造する一般的な方法で、冷蔵

物共重合体を混合してゴム含有率を10~20重量%とした高ニトリル熱可塑性樹脂組成物(上記の重量部および重量%は、それぞれ、挙示成分の合計を100とした場合の値である)であること。

(ii) グラフト共重合体が、下式を充足するものであること。

$$0.30 \leq (G-R)/R \leq 0.50$$

(ただし、

G: グラフト共重合体をアセトニトリルに溶解させた後、遠心分離機で固液分離して得られるゲルの重量百分率、

R: グラフト共重合体のゴム含有率)

(iii) グラフト共重合体が、比粘度が0.04~0.09であるものであること(ただし、比粘度は、グラフト共重合体のアセトニトリル可溶部0.1gをジメチルホルムアミド100mlに溶解して粘度計で測定した比粘度を意味する)。

(iv) グラフト共重合体が、ゴム粒子の粒径が0.01~10μmである共役ジエン系合成ゴ

## 特開平2-284906(18)

ムラテックス中で所定単量体を乳化重合させて製造したものであること。

## &lt;実験例&gt;

以下の実施例および比較例は、本発明を具体的に説明するためのものである。冷蔵庫の内箱としての性能は、下記の5項目で評価した。

## (1) 曲げ弾性率

JIS K-7203に従って曲げ弾性率を測定し、冷蔵庫の内箱に必要とされる剛性の指標とした。

## (2) アイゾット衝撃値

JIS K-7110に従ってアイゾット衝撃値を測定し、冷蔵庫の内箱に必要とされる耐衝撃性の指標とした。

## (3) メルトフローレート

JIS K-7210に従ってメルトフローレートを測定し、冷蔵庫の内箱に必要とされる成形加工性の指標とした(試験条件: 表1、条件11)(g/10分)。

## (4) 臨界歪値

なお、ダンベル型試験片は、広幅部30mm、狭幅部10mm、長さ115mm、厚さ1mmのものであって、その狭幅部に幅10mm、厚さ10mmおよび長さ50mmのポリウレタンフォームを接着したものである。

## (6) AN含有率の測定

グラフト共重合体は溶媒<sup>\*</sup>可溶部を分離、乾燥させたもの、およびAN/ST(アクリロニトリル/スチレン)共重合体はそのまま、を元素分析し、C、H、Nの元素比率から[アクリロニトリル成分含有率(重量%)]を求める。

## (7) 比粘度

グラフト共重合体は溶媒<sup>\*</sup>可溶部を分離、乾燥させたもの、およびAN/ST共重合体はそのまま、を0.1g採ってジメチルホルムアミド100mlに溶解し、粘度計により25℃での比粘度を測定する。

## (8) グラフト率

グラフト共重合体を溶媒<sup>\*</sup>に分散させた後、遠心分離機で溶媒可溶部と溶媒不溶部に分離する。

35mm×230mm×2mmの短冊型に圧縮成形した試験片をベンディングフォーム(1/4断面治具に類似した曲げ歪治具(最大歪値0.7%))にセット。23℃の温度でCFC-11、HCFC-123またはHCFC-141bの雰囲気下に放置して、17時間後に試験片の外観を目視判定した。これを、CFC-11、HCFC-123およびHCFC-141bに対する耐ストレスクラック性の指標とした。

## (5) 低温白化発生歪値

ダンベル型に圧縮成形した樹脂組成物に、CFC-11、HCFC-123またはHCFC-141bを用いて、in-situ 発泡法で硬質ポリウレタンフォームを接着して、試験片を作成した。23℃にて試験片に引張り歪を付与した状態で治具に固定し、-20℃まで冷却し、17時間後にクレイズあるいはクラックの有無を目視判定した。これを、CFC-11、HCFC-123およびHCFC-141bに対する耐ストレスクラック性の指標とした。

溶媒不溶部(乾燥させたもの)の重量分率をGとし、グラフト共重合体のゴム含有率をRとして、 $(G-R)/R$ で計算する。

## (9) ゴム粒子径

Coulter Nano-Sizerを用いてグラフト共重合体ラテックスのゴム粒子径( $\mu$ )を測定する。

\*溶媒: 高ニトリル樹脂ではアセトニトリル、ABS樹脂ではアセトン

## 実施例1

A. シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)の製造

## (a) ジエン系ゴムラテックスの製造

|              |      |     |
|--------------|------|-----|
| 1, 3-ブタジエン   | 90   | 重量部 |
| スチレン         | 10   | "   |
| 脂肪酸石ケン       | 4    | "   |
| 過硫酸カリウム      | 0.15 | "   |
| t-ドデシルメルカプタン | 0.3  | "   |
| 脱イオン水        | 155  | "   |

以上の成分からなる混合物をステンレス鋼製反

応器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しつつ68℃で6時間反応を継続した。その後、68℃から80℃へ1.5時間かけて昇温し、さらに2.5時間80℃にて反応を継続した後、冷却して反応を終了した。

得られたラテックスの固形分濃度は、39.9%であった。

#### (b) グラフト共重合体の製造

上記(a)のジエン系ゴムラテックス 50重量部 (固形分) として

アルキルジフェニルエーテルジスルホ

ン酸ソーダ 2 "

脱イオン水 200 "

過硫酸カリウム 0.085 "

以上の成分をフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら65℃に保ち、下記の第一段目単量体混合物を4時間かけて連続的に添加した。

アクリロニトリル 27.5 重量部

スチレン 19.2 "

n-ドデシルメルカプタン 1.15 "

アクリル酸・アクリル酸オクチルコポリマー 0.03 "

塩化ナトリウム 0.18 "

以上の成分からなる混合物をステンレス製反応器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しつつ105℃に昇温し、少量のスチレンに溶解した1-1-ブチルアゾ-1-シアノ-シクロヘキサン 0.15重量部を窒素で圧入添加して、重合反応を開始した。その後、直ちに反応系に、スチレン 40重量部を4時間かけて連続添加した。この間、反応温度は、重合開始時点の105℃から141℃まで昇温した。スチレンの反応系への連続添加が終了した後、20分かけて145℃に昇温し、更にこの温度で2.5時間ストリッピングを行った。以後は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ってビーズ状共重合体を得た。

以上の方法で得たシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A) 28重量部とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B) 72重量

第一段目単量体混合物添加後、反応系を65℃に保ち、下記の第二段目単量体を1時間かけて連続的に添加した。

スチレン 3.3重量部

また、第一段目単量体混合物添加開始30分後から、下記の開始剤を脱イオン水溶液として4時間かけて連続的に添加した。

過硫酸カリウム 0.17重量部

得られた樹脂ラテックスの固形分濃度は、33.5%であった。

この樹脂ラテックスを硫酸マグネシウム水溶液で凝固させ、次いで水洗、乾燥して、粉末重合体を得た。

B. シアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)の製造

アクリロニトリル 55 重量部

スチレン 5 "

テルペン油 0.52 "

ジ-1-ブチルバラクレゾール 0.04 "

脱イオン水 90 "

部をバンバリーミキサーで熔融混練して、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

#### 実施例2

実施例1のシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A) 32重量部とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B) 68重量部をバンバリーミキサーで熔融混練して、ゴム含有率が16重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

#### 実施例3

実施例1のシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A) 36重量部とシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B) 64重量部をバンバリーミキサーで熔融混練して、ゴム含有率が18重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

## 特開平2-284906 (20)

実施例4

実施例1のA(b)のグラフト共重合体の製造において、第一段目単量体混合物の組成を

|              |         |
|--------------|---------|
| アクリロニトリル     | 27.5重量部 |
| スチレン         | 19.2 "  |
| n-ドデシルメルカプタン | 4.6 "   |

とした以外は実施例1のAと同様にして得られたシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部と実施例1のシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をバンバリーミキサーで溶融混練して、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

実施例5

実施例1のA(a)のグラフト共重合体の製造において初期のフラスコの仕込みを

|                   |       |          |
|-------------------|-------|----------|
| 実施例1のA(a)のジエン系ゴム  | 50重量部 | (樹形分として) |
| ラテックス             |       |          |
| アルキルジフェニルエーテルジスルホ |       |          |
| ン酸ソーダ             | 2.5 " |          |

たシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をバンバリーミキサーで溶融混練して、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

実施例6

実施例1のA(b)のグラフト共重合体の製造において第一段目単量体混合物が

|              |        |
|--------------|--------|
| アクリロニトリル     | 35重量部  |
| スチレン         | 11.7 " |
| n-ドデシルメルカプタン | 2.3 "  |

とした以外は実施例1のAと同様にして得られシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部と実施例1のBのシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体の製造において

|                |        |
|----------------|--------|
| アクリロニトリル       | 70重量部  |
| スチレン           | 3 "    |
| テルペン油          | 0.6 "  |
| ジ-1-ブチルパラクレゾール | 0.02 " |
| 脱イオン水          | 70 "   |

|         |         |
|---------|---------|
| 脱イオン水   | 200 "   |
| 過硫酸カリウム | 0.085 " |

また、第一段目単量体混合物の組成を

|              |         |
|--------------|---------|
| アクリロニトリル     | 27.5重量部 |
| スチレン         | 19.2 "  |
| n-ドデシルメルカプタン | 2.3 "   |

とした以外は実施例1のAと同様にして得られたシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部と実施例1のBのシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体の製造において仕込み成分を

|                      |        |
|----------------------|--------|
| アクリロニトリル             | 55重量部  |
| スチレン                 | 5 "    |
| テルペン油                | 0.65 " |
| ジ-1-ブチルパラクレゾール       | 0.02 " |
| 脱イオン水                | 70 "   |
| アクリル酸-アクリル酸オクチルコポリマー | 0.03 " |
| 塩化ナトリウム              | 0.18 " |

とした以外は実施例1のBと同様にして得られ

|                      |        |
|----------------------|--------|
| アクリル酸-アクリル酸オクチルコポリマー | 0.03 " |
| 塩化ナトリウム              | 0.4 "  |

とし、連続添加するスチレンを27重量部とした以外の操作は実施例1のBと同様にして得られたシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をバンバリーミキサーで溶融混練し、ゴム含有率が14重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

比較例1

実施例1のA(b)のグラフト共重合体の製造において、グラフト共重合の温度を62℃とし、また、第一段目単量体混合物の組成を

|              |         |
|--------------|---------|
| アクリロニトリル     | 27.5重量部 |
| スチレン         | 19.2 "  |
| n-ドデシルメルカプタン | 6.9 "   |

とした以外は実施例1のAと同様にして得られたシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)28重量部と実施例1のBのシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)72重量部をバン

## 特開平2-284906(21)

バリーミキサーで溶融混練して、ゴム含有率が1.4重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

比較例2

実施例1のA(a)のジエン系ゴムラテックス 35 重量部

脂肪酸石ケン 0.63 "

水酸化カリウム 0.06 "

以上の成分をフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しつつ72℃に保ち、下記の成分を4.5時間かけて連続的に添加した。

アクリロニトリル 29.2 重量部

スチレン 35.8 "

テルペン油 0.33 "

過硫酸カリウム 0.33 "

得られた樹脂ラテックスの固形分濃度は、39.7%であった。

この樹脂ラテックスを硫酸マグネシウム水溶液中で凝固し、水洗、乾燥して、シアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/共役ジエン系ゴムクラフト共重合体(A)を得た。

得た。

比較例3

三菱モンサント化成株式会社の「クフレックス Y T - 212」を用意した。これは、冷蔵庫の内壁に広く使用されているABS樹脂である。

実施例1のBのシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体の製造において、その成分を

|                      |      |     |
|----------------------|------|-----|
| アクリロニトリル             | 45   | 重量部 |
| スチレン                 | 11.4 | "   |
| テルペン油                | 0.45 | "   |
| ジ・t・ブチルパラクレゾール       | 0.04 | "   |
| 脱イオン水                | 70   | "   |
| アクリル酸・アクリル酸オクチルコポリマー | 0.03 | "   |
| 塩化ナトリウム              | 0.18 | "   |

とし、連続添加するスチレンを43.6重量部とした以外は実施例1のBと同様にして、シアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)を得た。

以上の方法で得たシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物/ジエン系合成ゴムグラフト共重合体(A)40重量部とシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体(B)60重量部をバンバリーミキサーで溶融混練して、ゴム含有率が1.4重量%の高ニトリル熱可塑性樹脂組成物を得た。

特開平2-284906 (22)

|                             | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 1 | 比較例 2          | 比較例 3      |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|------------|
| グラフト共重合体のAN含有率 (重量%)        | 52    | 52    | 52    | 55    | 54    | 66    | 55    | 43             | 23         |
| グラフト共重合体の比粘度                | 0.081 | 0.081 | 0.081 | 0.040 | 0.060 | 0.070 | 0.026 | 0.093          | 0.065      |
| グラフト共重合体のグラフト率              | 0.47  | 0.47  | 0.47  | 0.33  | 0.37  | 0.48  | 0.21  | 0.83           | 0.49       |
| AN/ST 共重合体のAN含有率 (重量%)      | 57    | 57    | 57    | 57    | 55    | 66    | 57    | 47             | 26         |
| AN/ST 共重合体の比粘度              | 0.072 | 0.072 | 0.072 | 0.072 | 0.058 | 0.066 | 0.072 | 0.069          | 0.100      |
| 高ニトリル熱可塑性樹脂のゴム含有率 (重量%)     | 14    | 16    | 18    | 14    | 14    | 14    | 14    | 14             | 13         |
| グラフト共重合体のゴム粒子径 ( $\mu$ )    | 0.15  | 0.16  | 0.15  | 0.15  | 0.10  | 0.10  | 0.15  | 0.21           | 0.40       |
| 曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 28000 | 26000 | 24000 | 27500 | 27000 | 28000 | 27500 | 26000          | 24000      |
| アイゾット衝撃値 (kg-cm/cm)         | 30    | 42    | 52    | 32    | 25    | 25    | 10    | 28             | 20         |
| メルトフローレート                   | 3.0   | 2.5   | 2.0   | 4.0   | 6.0   | 4.0   | 5.0   | 3.0            | 4.5        |
| CFC-11 臨界歪値                 | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし          | ○変化なし      |
| HCF C-123 臨界歪値              | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ×0.4%でク<br>レイズ | ×全体が膨<br>潤 |
| HCF C-141b 臨界歪値             | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ○変化なし | ×0.5%でク<br>レイズ | ×全体が膨<br>潤 |
| CFC-11 低温白化発生歪値             | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.1            | 0.6        |
| HCF C-123 低温白化発生歪値          | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.9   | 0.8   | 0.4            | 0.2        |
| HCF C-141b 低温白化発生歪値         | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.9   | 0.8   | 0.2            | 0.2        |

## &lt;結果の解析/評価&gt;

(1) 実施例および比較例から判るように、CFC-11、HCF C-123およびHCF C-141bに対する耐ストレスクラック性は、グラフト共重合体およびシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物共重合体におけるシアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物の比率に左右される。

シアニ化ビニル化合物が50~75重量%であれば、HCF C-123雰囲気における臨界歪値を測定したとき、ストレスクラックを生じない。シアニ化ビニル化合物が50重量%を下回ると、0.4%の歪(HCF C-123)および0.5%の歪(HCF C-141b)においてストレスクラックを生じ、ABS樹脂では膨潤、溶解してしまう。

また、シアニ化ビニル化合物が50~75重量%であれば、低温白化発生歪値は、CFC-11で発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着している場合が1.3%以上、HCF C-123で

ならびにHCF C-141bで発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着している場合がいずれも0.8%以上であり、現行の冷蔵庫のモデルであるABS樹脂にCFC-11で発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着している場合が0.6%であるから、いずれもこれを破棄して良好である。シアニ化ビニル化合物が50重量%を下回ると、低温白化発生歪値はHCF C-123でならびにHCF C-141bで発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着している場合がそれぞれ0.4%および0.2%、ABS樹脂にHCF C-123で発泡させた硬質ポリウレタンフォームが接着した場合が0.2%、といずれも現行の冷蔵庫のモデルに比べて劣る。

以上の結果から、シアニ化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物の比率においてシアニ化ビニル化合物が50~75重量%である高ニトリル熱可塑性樹脂組成物からなる冷蔵庫の内箱は、CFC-11、HCF C-123およびHCF C-141bのいずれに対しても高い耐ストレスクラック性を

## 特開平2-284906 (23)

付すると思えられる。

(2) 実施例および比較例から判るように、高ニトリル熱可塑性樹脂組成物の剛性と耐衝撃性との高いバランスは、グラフト共重合体のグラフト率に左右される。

グラフト率が0.30~0.50であれば、ゴム含有率を14重量%としたとき、曲げ弾性率が27000 kg/cm以上でアイゾット衝撃値が25 kg・cm/cm以上となる。グラフト率が0.30を下回ると、ゴム含有率を14重量%としても、アイゾット衝撃値が10 kg・cm/cmしか得られない。

以上の結果から、グラフト率が0.30~0.50の範囲にある高ニトリル熱可塑性樹脂組成物からなる冷蔵庫の内箱は、剛性と耐衝撃性との高いバランスを有すると思えられる。

(3) 冷蔵庫の内箱および扉内装に現在使用されている各種のABS樹脂から考えて、真空成形品の変形を抑えるための曲げ弾性率は23000 kg/cm以上、冷蔵庫の内容物が当たった際などの割れを避けるためのアイゾット衝撃値は15 kg・cm

/cm以上が必要とされている。実施例から判るように、ゴム含有率が10~20重量%である高ニトリル熱可塑性樹脂組成物がこの要求を満たす。

(4) 冷蔵庫の内箱を製造する一般的な方法である平板押出成形および真空成形において適切なメルトフローレート(条件11)は1.0~8.0 g/10分と考えられ、1.0 g/10分を下回ると成形温度領域が高くなって樹脂組成物の分解温度に近付き、他方、8.0 g/10分を上回ると平板(シート)成形時に自重により樹脂組成物が垂れ下がって成形が難しくなる。実施例から判るように、メルトフローレート(条件11)はシアン化ビニル化合物/芳香族ビニル化合物の比率、グラフト率、ゴム含有率、比粘度等の各要素に左右されるが、各要素が本発明で規定した範囲内であれば大略1.0~8.0 g/10分となる。

出願人代理人 佐藤 一 雄